Zur Kenntnis

einiger neuer

Thoriumsalze.

Otto Kauffmann

Rostock.
CARL HINSTORFFS BUCHDRUCKEREI.
1899.

Zur Kenntnis
einiger neuer
Thoriumsalze.

Inaugural-Dissertation
der Hohen philosophischen Fakultät
der Universität Rostock
zur
Erlangung der Doktorwürde
vorgelegt
von

Otto Kauffmann
aus
Niedersedlitz i. Sachsen.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Rostock.
Carl Hinstorffs Buchdruckerei.
1899.

Referent: Herr Prof. Dr. Michaelis.

Seinem lieben Vater

in Dankbarkeit

gewidmet.

Einleitung.

Im Jahre 1818 entdeckte Berzelius bei der Untersuchung einiger seltener Mineralien aus der Gegend von Fahlun einen neuen Körper, den er für das Oxyd eines bisher unbekannten Elements hielt. Er nannte letzteres Thorium nach dem altgermanischen Gotte Thor, jedoch erkannte er einige Jahre darauf, dass der von ihm für Thorerde angesehene Körper mit Yttriumphosphat identisch war. Als Berzelius jedoch im Jahre 1828 ein von Esmark bei Brevig in Norwegen aufgefundenes seltenes Mineral untersuchte, entdeckte er darin eine neue Erde, die er nunmehr endgültig als Thorerde bezeichnete[1].

Später geschah es zu zwei verschiedenen Malen, dass anscheinend ein neues Element entdeckt worden war, welches aber bei genauerer Untersuchung sich als Thorium erwies. So kündigte Bergemann[2] ein neues Element Donarium an, welches von Damour[3], Berlin[4] und von Bergemann[5] selbst als Thorium erkannt wurde. Ein gleiches Schicksal wiederfuhr dem von Bahr[6] im Jahre 1862 entdeckten neuen Element Wasium, das ebenfalls mit Thorium identisch war.

---

[1]) Pogg. Ann. **16**, 385.
[2]) Pogg. Ann. **82**, 561.
[3]) Compt. rend. **34**, 685.1852.
[4]) Pogg. Ann. **87**, 608.
[5]) Pogg. Ann. **85**, 558.
[6]) Pogg. Ann. **119**, 572; **132**, 227.

Das Thorium gehörte bis vor wenigen Jahren zu den seltensten Elementen. Ausser im Thorit, der nach Berzelius 59% Thorerde enthält, findet sich Thorium in dessen orangefarbener Varietät, im Orangit, dessen Gehalt an Thorerde Bergemann zu 74% angiebt. In geringerer Menge ist Thorerde von Wöhler im Pyrochlor, von Karsten im Monazit, von Mosander und Chydenius im Samarskit und Euxenit, von Bahr im Gadolinit und Orthit, von Hermann im Äschynit nachgewiesen worden. Neuerdings haben Hidden und Mackintosch einige neue Thorerde-Mineralien aufgefunden. Der Auerlit kommt am Green River in Nord-Carolina vor und stellt ein Thorerdesilikat-phosphat dar, von citrongelber bis braunroter Farbe, tetragonal krystallisiert. Der Yttrialit vom Coloradoflusse, Leano, Country, Texas ist ein Yttrium-Thorium-silikat von olivgrüner Farbe; Nivenit ein gewässertes Thorium-Yttrium-Bleiuranat von sammetschwarzer Farbe.

Bevor ich mich zur Beschreibung meiner experimentellen Untersuchungen wende, sei es mir gestattet, eine Uebersicht über die bekannten Thoriumverbindung zu geben.

Thorerde
ThO_2.

Zur Darstellung von ThO_2 bedient man sich am zweckmässigsten des Thorits oder des Orangits, welche in der Hauptsache aus $ThSiO_4$ mit verschiedenem Krystallwassergehalt bestehen und durch Kalk, Eisenoxyd, Uranoxyd, nebst geringen Mengen von Bleioxyd, Zinnoxyd, Kali und Natron verunreinigt sind. Die durch Glühen des Oxalats oder Sulfats erhaltene Thorerde bildet ein feines weisses Pulver. Durch Erhitzen von Thorerde mit Borax im Porzellanofen erhielt Nordenskjöld krystallisierte Thorerde

in Gestalt eines grauen Pulvers, bestehend aus mikroskopischen tesseralen Krystallen.

Thoriumhydroxyd

$Th(OH)_4$ oder $ThO_2 + 2H_2O$

entsteht durch Fällen eines Thorerdesalzes mit Ammoniak, Alkalien, Schwefelammonium, Cyankalium und Trocknen bei 100° C. Es zieht aus der Luft Kohlensäure an und ist in feuchtem Zustande leicht, getrocknet schwieriger, in Säuren löslich.

Thoriummetaoxyd

Th_3O_5

entsteht nach James Locke[1] durch Reduktion von Thoriumdioxyd mittels Wasserstoff. Uebergiesst man das so erhaltene Produkt mit Salzsäure, verdampft zur Trockne, löst in heissem Wasser und fügt zu der rötlich opalescierenden Flüssigkeit in der Hitze Ammoniak, so bildet sich $Th_3O_5.H_2O$, während, wenn die Fällung bei 40° C. vorgenommen wird, ein Hydroxyd mit 2 Mol. Wasser entsteht: $Th_3O_5.2H_2O$.

Die früher von Cleve und von Bahr gemachten Angaben über ein Hydroxyd $Th_4O_7(OH)_2$ sind durch diese neueren Untersuchungen berichtigt worden.

Thoriumsuperoxyd

Th_2O_7

entsteht auf Zusatz von Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd zu einer Thoriumsalzlösung als weisser Niederschlag[2].

Thoriumsulfid

ThS_2

entsteht beim Verbrennen von metallischem Thorium im Schwefeldampf und bildet ein gelbes Produkt

---

[1]) Z. anorg. Ch. **7**, 345.

[2]) Cleve, Bull. soc. chim. (2) 43, 53.
Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. **100**, 605.

ohne Metallglanz (Berzelius). Wenn man die aus dem Oxalat erhaltene Thorerde im Schwefelkohlenstoffdampf auf Weissglut erhitzt, so erhält man nach Chydenius[1] ein schwarzes Pulver, das durch Druck Metallglanz annimmt.

Thoriumoxysulfid

$ThS_2 . 2ThO_2$

entsteht nach Chydenius, wenn man die aus dem Hydrat dargestellte Thorerde im Schwefelkohlenstoff mässig glüht.

Thoriumchlorid

$ThCl_4$

entsteht durch Erhitzen eines Gemisches von Thorerde und Kohle im Chlorstrom. Es sublimiert dabei in kurzen, anscheinend rhombischen Prismen, ist bei 440° C. noch nicht flüchtig und löst sich unter Wärmeentwickelung in Wasser und Alkohol.

Gewässertes Thoriumchlorid.

$ThCl_4 + 8H_2O$.

Die Lösung des Thoriumhydroxyds in Salzsäure giebt nach der Konzentration dünne Prismen, welche in Wasser leicht löslich sind und nach dem Trocknen über Schwefelsäure 8 Mol. Wasser enthalten.[2]

Nach Gerh. Krüss[3] entsteht

das Salz

$ThCl_4 + 7H_2O$,

wenn man durch Ammoniak gefälltes Thoriumhydroxyd unter absolutem Alkohol mit wasserfreiem Salzsäuregas behandelt. Stellt man die concentrierte Auflösung

---

[1]) Bull. soc. chim. (2) **1**, 130; **6**, 433. J. prakt. Chem. **95**, 128.

[2]) Cleve, Bull. soc. chim. (2), **21**, 116.

[3]) Z. anorg. Ch. **14**, 361.

von Thoriumchlorid in alkoholischer Chlorwasserstoffsäure im Vakuum über Natronkalk und Schwefelsäure zur Krystallisation auf, so scheidet sich das Salz $ThCl_4 + 7H_2O$ teils in Krusten, teils in wasserklaren rhombischen Krystallen ab. Das Salz zerfliesst an der Luft und verwittert im Exsikkator. Es ist ungemein leicht löslich in Wasser, ebenso löst es sich in Alkohol, während Äther in der alkoholischen Lösung einen krystallinischen Niederschlag von anscheinend unverändertem Salz erzeugt. Krystallisiert man das Salz aus wasserhaltigem Alkohol um, so bilden sich Nädelchen, welche wahrscheinlich mit dem früher von Cleve beschriebenen Salze $ThCl_4 + 11$ oder 12 Mol. H_2O identisch sind.

Thoriumoxychlorid

$ThOCl_2$

bildet sich nach Gerh. Krüss[1], wenn eine salzsaure Lösung von Th-chlorid bei Gegenwart von Salzsäure zur Trockne verdampft wird.

Kalium-Thoriumchlorid

$2ThCl_4.KCl + 18H_2O$

ist von Cleve aus dem sehr concentrierten Lösungsgemisch in Form kleiner farbloser Krystalle, welche in Wasser sehr leicht, sowie auch in Alkohol leicht löslich sind, dargestellt worden. Beim Erhitzen des Salzes in Chlorwasserstoffgas wird es wasserfrei.

Ammonium-Thoriumchlorid

$ThCl_4.8NH_4Cl + 8H_2O$

bildet sich nach Chydenius beim Erhitzen einer trockenen Mischung von Chlorthorium und Chlorammonium in Salzsäuregas, Lösen des Produktes in Wasser und Verdampfen unter der Luftpumpe. Bei 100^0 C. verliert das Salz 6 Mol. Wasser.

---

[1]) Z. anorg. Ch. **6**, 49.

Thorium-Platinchlorid

$ThCl_4.PtCl_4 + 12H_2O$

krystallisiert aus sehr concentrierter Lösung in orangefarbenen, an der Luft zerfliesslichen Tafeln (Cleve).

Thorium-Platinchlorür

$2ThCl_4.3PtCl_2 + 24H_2O$

bildet rhomboëdrische zerfliessliche Krystalle, welche bei 100° C. 6 Mol. Wasser verlieren (Nilson).

Thoriumbromid

wird durch Verdampfen einer Lösung des Hydroxyds in Bromwasserstoffsäure als weisse gummiartige Masse erhalten (Berzelius).

Nach J. Lesinsky und Ch. Gundlich[1] bildet sich das Salz

$ThBr_4 + 8H_2O$

beim Auflösen von Thoriumhydroxyd in frisch destillierter Bromwasserstoffsäure und Verdunsten der Lösung im Vakuum im Dunkeln über Schwefelsäure. Es scheiden sich grosse, weisse hexagonale Prismen aus, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind.

Thoriumjodid

bildet beim Verdampfen einer Lösung des Hydroxyds in Jodwasserstoffsäure eine gummiartige, bisweilen krystallisierende Masse, welche am Licht braun wird (Chydenius).

Auch J. Lesinsky und Ch. Gundlich[2] berichten, dass das von ihnen erhaltene krystallisierte

---

[1]) Z. anorg. Ch. **15**, 81.

[2]) J. anorg. Ch. **15**, 81.

Thoriumjodid an der Luft sofort Jod ausschied, so dass seine Zusammensetzung nicht festgestellt werden konnte.

Thoriumfluorid.

$ThFl_4 + 4H_2O$.

Berzelius erhielt durch Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Thoriumhydroxyd ein schweres weisses, unlösliches Pulver, welches in der Hitze beständig war. Nach Chydenius wird aus der Lösung des Chlorids durch Flusssäure alles Thorium gefällt. Der gelatinöse Niederschlag wird alsbald pulverförmig. Derselbe ist in Wasser und in Flusssäure unlöslich. Bei 100° C. verliert das Fluorid 1 Mol. Krystallwasser, bei 140° C. ein zweites, bei 200° C. enthält es noch 2 Mol. H_2O. Beim Glühen bleibt Thorerde zurück. Durch Glühen eines Gemisches von Thorerde mit überschüssigem Fluorcalcium entsteht keine flüchtige Verbindung.

Kalium-Thoriumfluorid

$KFl, ThFl_4$

entsteht durch Vermischen der Lösungen von Thoriumchlorid mit Fluorwasserstoff-Fluorkalium als voluminöser, weisser Niederschlag, welcher bald pulverförmig wird.

Das Salz

$ThFl_4 . 2KFl + 4H_2O$

entsteht beim Kochen von Thoriumhydroxyd mit einer concentrierten Lösung von saurem Fluorkalium und Fluorwasserstoffsäure als schweres, fast unlösliches Pulver (Chydenius). Ein

drittes Salz

$7ThFl_4 . 8KFl + 6H_2O$

ist zweifelhaft.

Thoriumwasserstoff

ThH_2

entsteht nach Cl. Winkler[1], wenn Thoriumdioxyd durch Erhitzen mit überschüssigen Magnesiumpulver im Wasserstoffstrom reduciert wird. Die entstehende grauschwarze Masse ist leicht entzündlich an der Luft; sie enthält neben der Wasserstoffverbindung noch geringe Mengen von Magnesia, Magnesium und Thorerde.

Thoriumnitrid oder Thoriumamid

scheint sich in geringer Menge beim Glühen von Thorerde oder Thoriumchlorid im Ammoniakgasstrom oder durch Erhitzen des Chlorids mit Salmiak in Chlorwasserstoffgas zu bilden (Chydenius).

Thoriumphosphid.

Metallisches Thorium verbindet sich beim Erhitzen in Phosphordampf unter Feuererscheinung mit Phosphor zu einer dunkelgrauen, metallisch glänzenden Masse, die beim Erhitzen an der Luft in Thoriumphosphat übergeht (Berzelius).

Thoriumcarbid,

C_2Th

welches zuerst von Troost dargestellt worden ist, wurde neuerdings von H. Moissau und Etard in Form von mikroskopischen, gelben durchscheinenden Krystallen gewonnen, denen etwas Graphit beigemischt war.[2]

Thoriumchlorat,

durch Wechselzersetzung zwischen Thoriumsulfat und Baryumchlorat erhalten, und

Thoriumperchlorat,

auf analoge Weise dargestellt, sind seifenartige, hygroskopische Massen.

---

[1]) Ber. **24**, 885: 1891.

[2]) C. r. d. l'Acad. des sciences **122**, 573.

Die Lösung des Thoriumbromats zersetzt sich beim Verdampfen im Vakuum, wobei Bromgeruch auftritt und eine zähe Masse zurückbleibt.

Thoriumjodat

$Th(JO_3)_4$

ist ein weisser, amorpher Niederschlag, der durch Trocknen bei 100° C. wasserfrei wird, bei stärkerem Erhitzen sich unter Hinterlassung von Thorerde zersetzt.

Thoriumperjodat

ist ein weisser, amorpher Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung.

Thoriumnitrat,

$Th(NO_3)_4 + 12\,H_2O$

durch Verdunsten der Lösung des Hydroxyds in Salpetersäure im Vakuum erhalten, bildet grosse, tafelförmige, sehr zerfliessliche Krystalle, welche beim Trocknen über Schwefelsäure 8 Mol. Wasser verlieren. Das Salz löst sich auch in Alkohol. Die wässerige Lösung löst noch Thorerdehydrat auf und giebt dann beim Verdampfen eine gummiartige Masse.

Mit Kaliumnitrat bildet es nach Berzelius ein sehr lösliches Doppelsalz.

Nach O. Fuhse[1] entsteht ein

Salz

$Th(NO_3)_4 + 6\,H_2O$

in gut ausgebildeten Krystallen, wenn man ein wässerige Th-Nitrat-Lösung eindampft und sie in der Wärme krystallisieren lässt. Es scheiden sich gut ausgebildete Krystalle aus, die dem quadratischen System angehören.

---

[1]) Z. angew. Chem. 1897, 115.

Thoriumsulfit

$Th(SO_3)_2 + H_2O$

Thoriumhydroxyd löst sich in wässeriger schwefliger Säure. Beim Erwärmen der Lösung scheidet sich das Sulfit als weisses, amorphes Pulver aus (Cleve).

Thoriumsulfat.

$Th(SO_4)_2$

Man erhält es durch Auflösen von Thorerde in erwärmter, zur Hälfte mit Wasser verdünnter Schwefelsäure und Verdunsten bei mässiger Wärme als weisses, erdiges Pulver. Dasselbe löst sich ziemlich leicht, wenn man es in kleinen Portionen in Eiswasser bringt. Trägt man grössere Mengen in Wasser ein, so bilden sich Körper, welche sich nur träge auflösen. 100 Teile Wasser lösen etwa 4,86 Teile Sulfat. Beim Erhitzen zersetzt sich das Sulfat erst bei Rotglut, indem Thorerde zurückbleibt.

Gewässertes Thoriumsulfat.

Man kennt mehrere Hydrate des Salzes. Wenn man eine Lösung des Sulfats zum Sieden erhitzt, so scheidet sich ein weisses Magma von feinen, biegsamen Krystallnadeln aus. Berzelius[1] und Delafontaine[2] fanden in diesem Salz 4 bezw. $4^1/_2$ Mol. Krystallwasser, Chydenius sowie Cleve dagegen nur $3H_2O$.

Durch Kochen einer verdünnten Lösung hat Chydenius ein Salz mit $2H_2O$ erhalten. Wenn man die Flüssigkeiten, in welchen das Salz sich ausgeschieden hat, erkalten lässt, so löst das Salz sich wieder klar auf. Nach Demarçay lösen 100 Teile Wasser bei 17^0 C. 8,6, bei 55^0 C. 1,9, bei 100^0 C. 0,3 Teile Sulfat. Wenn man die in der Siedehitze

[1]) Pogg. Ann. **16**, 385.

[2]) Arch. des sc. phys. et nat. (2) **18**, 343.

ausgeschiedenen Krystalle in Berührung mit heissem Wasser lässt, so verwandeln sie sich in grössere durchsichtige Krystalle von grösserem Wassergehalt.

Durch Verdampfen einer Sulfatlösung bei 24° C. erhält man Krystallaggregate eines Salzes mit $8\,H_2O$; bei 10°—15° C. aber, besonders bei Gegenwart von etwas freier Säure, bilden sich gut ausgebildete Krystalle des monoklinen Systems von der Zusammensetzung $Th(SO_4)_2 + 9\,H_2O$.

Sie sind nach Rammelsberg[1] isomorph mit dem analog zusammengesetzten Uransulfat. Die Krystalle verändern sich nicht bei 15° C., in höherer Temperatur werden sie undurchsichtig. Bei 100° C. oder über Schwefelsäure verlieren sie $7\,H_2O$. Das Salz löst sich sehr langsam und in geringer Menge in Wasser. Nach Demarçay enthalten 100 Teile Lösung bei 0° 1,2, bei 30° C. 2,5, bei 54° C. 8,5 Teile des Salzes. Bei 60° C. geht es in eine wollige Masse über, die in ein basisches Salz übergeführt werden kann. Röozeboom[2] erklärt die verschiedenen Angaben über die Löslichkeit der Sulfate durch die ungewöhnliche Langsamkeit, mit welcher sich die Hydrate des Sulfats bilden, bezw. zersetzen.

Basisches Thoriumsulfat.

$$3\,[Th(SO_4)_2 + 2\,H_2O].\,Th(SO_4)O + 2\,H_2O$$

oder $$Th_4.(OH)_2.(SO_4)_7 + 7\,H_2O.$$

Wenn man das oben erwähnte wollige Salz, welches sich beim Erwärmen einer Lösung, bezw. Mischung des Sulfats $Th(SO_4)_2 + 9\,H_2O$ mit der 10—15fachen Menge Wasser auf 60° C. bildet, 24 Stunden auf 100° C. erhitzt, so verwandelt es sich in dies basische Salz, welches pulverig und in Wasser unlöslich ist.

---

[1]) Berl. Akad. Ber. **1886**, 603.

[2]) Zeitschr. physik. Chem. **5**, 198.

Kalium-Thoriumsulfat

$Th(SO_4)_2 . K_2SO_4 + 2H_2O$

scheidet sich aus, wenn man Kaliumsulfat bis zur Sättigung in einer Lösung von Thoriumsulfat auflöst. Es bildet ein weisses krystallinisches Pulver, wenig löslich in reinem Wasser, unlöslich in einer Kaliumsulfatlösung.

Das Doppelsalz

$Th(SO_4)_2 . 4K_2SO_4 + 2H_2O$

fällt nach Chydenius aus der wässerigen Lösung des vorigen Salzes, wenn dieselbe auf 60^0—70^0 C. erwärmt wird. Es bildet dünne, an der Luft veränderliche Krystalle.

Natrium-Thoriumsulfat.

$Th(SO_4)_2 . Na_2SO_4 + 6H_2O.$

Durch Verdunstung der gemischten Lösung beider Salze erhält man dünne glänzende Nadeln dieses Salzes, welche in Wasser, wie in gesättigter Natriumsulfatlösung löslich sind.[1]

Ammonium-Thoriumsulfat

$Th(SO_4)_2 . 2(NH_4)_2SO_4$

bildet, in gleicher Weise, wie das vorige Salz dargestellt, weisse Krystallkrusten; in Wasser, sowie in gesättigter Ammoniumsulfatlösung löslich (Cleve).

Thoriumhyposulfat.

Die durch doppelte Zersetzung von Thoriumsulfat und Baryumhyposulfat erhaltene Lösung zersetzt sich beim Eindampfen unter Entwicklung von schwefliger Säure (Cleve).

Klüss hat unterschwefelsaures Thorium dadurch gewonnen, dass er eine Lösung von frisch gefälltem

[1]) Cleve. Bull. soc. chim. (2). **21**, 115.

Thoriumhydrat in wässeriger Unterschwefelsäure mehrere Wochen lang digerierte. Im Vakuum über Schwefelsäure schied sich aus der dickflüssig gewordenen Masse ein farbloses, krystallinisches Salz aus, das jedoch äusserst unbeständig war. Die Zusammensetzung wurde als $Th(S_2O_6)_2 + 4H_2O$ ermittelt, doch hat dieselbe nach Klüss keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit.

Thoriumselenit

$Th(SeO_3)_2 + H_2O$

wird als weisser, unlöslicher Niederschlag durch selenige Säure aus einer Lösung von Thoriumchlorid gefällt (Cleve). Nilson hat durch Fällen einer Lösung von Thoriumsulfat mit Natriumselenit einen weissen, amorphen Niederschlag von der Zusammensetzung $Th(SeO_3)_2 + 8H_2O$ dargestellt.

Durch Verdampfen des neutralen Selenits mit seleniger Säure in verschiedenen Verhältnissen hat Nilson noch die

amorphen Salze

$2ThO_2 . 7SeO_2 + 16H_2O$ und
$ThO_2 . 5SeO_2 + 8H_2O$ erhalten.

Thoriumseleniat

$Th(SeO_4)_2 + 9H_2O$

krystallisiert in grossen farblosen monoklinen Krystallen aus einer Lösung von Thorerdehydrat in Selensäure (Cleve). Das Salz verliert 8 Mol. Wasser bei 190° C. Es ist wenig löslich in Wasser.

Thoriumchromat

$Th(CrO_4)_2 + 8H_2O$

entsteht durch Verdampfen einer Lösung von Thoriumhydroxyd im Chromsäure als undeutlich krystallisierte Masse (Chydenius).

Nach Ludwig Haber[1] bildet sich beim Kochen von Th-nitrat mit freier Chromsäure oder einem Dichromat gut krystallisierendes Thoriumchromat von der Zusammensetzung $Th(CrO_4)_2 + 3H_2O$. Das Salz löst sich wenig in Wasser, leicht in Säuren.

Thoriumolybdat

bildet einen weissen flockigen Niederschlag.

Thoriumcarbonat.

Feuchtes Thorerdehydrat absorbiert Kohlensäure aus der Luft und bildet ein basisches Carbonat. Durch Fällen der Thoriumsalze mit Natriumcarbonat entsteht ein weisser amorpher Niederschlag des basischen Salzes: $2ThO_2.CO_2.3H_2O$ (Chydenius, Cleve). Dasselbe ist im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich.

Natrium-Thoriumcarbonat

$Th(CO_3)_2.3Na_2CO_3 + 12H_2O$

wird aus der oben erwähnten Lösung durch Alkohol gefällt. Die kleinen glänzenden Krystalle verlieren beim Trocknen über Schwefelsäure 8 Mol. Wasser und bei 100° C. noch $2H_2O$. Durch Wasser wird das Salz zersetzt (Cleve).

Thoriumborat,

weisser, in Wasser und Borsäure unlöslicher Niederschlag (Berzelius).

Thoriumsilikat.

Das Mineral Thorit ist als das Orthosilikat $ThSiO_4$ anzusehen. Es ist in der Regel amorph und von muschligem Bruch, schwarzbraun und orange (Orangit). Krystalle, welche sehr selten sind,

---

[1]) Monatshefte für Chemie. 18, 687 (1898).

gehören nach Des-Cloiseaux dem regulären System an und sind hemiëdrisch.

Durch Zusammenschmelzen von Thorerde und Kieselsäure unter Zusatz von Chlorcalcium haben Troost und Ouvard[1] die Silikate $ThO_2.SiO_2$ und $ThO_2.2SiO_2$ erhalten, ersteres bei mässiger Rotglut, letzteres bei starkem Erhitzen. Das erstere bildet kleine, in Säuren unlösliche rhombische Prismen, welche von Kaliumbisulfat zersetzt werden. Das zweite Silikat bildet trikline Krystalle und wird weder von Säuren noch von Kaliumbisulfat angegriffen.

Thoriumorthophosphat.

$Th_3(PO_4)_4 + 4H_2O$

wird auf Zusatz von Dinatriumphosphat zu einer Thoriumsalzlösung als gelatinöser Niederschlag gefällt. Es ist unlöslich in Wasser, in Phosphorsäure und in Essigsäure, leicht löslich in Salzssäure, sowie in Salpetersäure.

Saures Thoriumorthophosphat.

$ThH_2(PO_4)_2 + H_2O$

fällt aus Thoriumchloridlösung auf Zusatz von überschüssiger Phosphorsäure als gelatinöser Niederschlag, der nach dem Trocknen Krystalle bildet.

Das Posphat $ThO_2.2P_2O_5$ entsteht nach Troost[2] durch Einwirkung von wasserfreiem Thoriumchlorid auf überschüssige, schmelzende Metaphosphorsäure. Es bildet in Wasser unlösliche rhombische Tafeln.

Natrium-Thoriumphosphat

$Th_2Na(PO_4)_3$

bildet sich nach Wallroth[3] bei der Einwirkung von schmelzendem Phosphorsalz auf Thorerde in

---

[1]) Compt. rend. **105**, 255.
[2]) Compt. rend. **101**, 210.
[3]) Bull. soc. chim. (2) **39**, 318.

monoklinen Prismen, welche unschmelzbar und in Säuren unlöslich sind.

Thoriumpyrophosphat.

$ThP_2O_7 + 2H_2O$

Pyrophosphorsäure oder Natriumpyrophosphat fällen aus Thoriumsalzen einen voluminösen Niederschlag, der nach dem Trocknen bei 100° C. obige Zusammensetzung zeigt. Das Salz löst sich in überschüssigem pyrophosphorsaurem Natrium. Aus der heissen Lösung krystallisiert beim Erkalten

Natrium-Thoriumpyrophosphat:

$ThP_2O_7.Na_4P_2O_7 + 2H_2O$

ein weisses, krystallinisches Pulver.

Thoriumvanadat.

$Th(HVO_4)_2.5H_2O.$

Eine ca. 8% wässerige Lösung von Ammoniummetavanadat fällt aus einer verdünnten Thoriumchloridlösung saures Thoriumorthovanadat als voluminösen grünlich gelben Niederschlag aus. Beim Trocknen auf 100° C. entweicht kein Wasser; das Salz ist in Säuren verhältnismässig leicht mit gelber Farbe löslich.[1]

Thoriumniobat

$5ThO_2.16Nb_2O_5$

entsteht nach Aksel Larsson[2] in feinen prismatischen Nadeln, wenn man Kaliumniobat mit Thoriumsulfat versetzt und das ausgefällte Thoriumniobat mit Borsäure schmilzt.

Ferrocyanthorium

$ThFeCy_6 + 4H_2O$

bildet ein weisses Pulver[3],

---

[1]) Conr. Volck. Z. anorg. Ch. **6**, 161.

[2]) Z. anorg. Ch. **12**, 202.

[3]) Cleve, Bull. soc. chim. (2) 21.

Schwefelcyanthorium

ist eine klebrige Masse, welche mit Cyanquecksilber die beiden

Doppelsalze

$$Th\begin{matrix}(OH)_3\\ Cy\,J\end{matrix} + Hg\,Cy_2 + H_2O \text{ (amorph) und}$$

$$Th(CyJ)_3\begin{matrix}OH\\ \end{matrix} + 3\,Hg\,Cy_2 + 12\,H_2O \text{ (perlmutterglänzende Schuppen)}$$

bildet[1].

Platincyanthorium

$$Pt_2\,Cy_8\,Th + 16\,H_2O$$

krystallisiert nach Cleve[2] sehr gut in orthorombischen Prismen, ist sehr leicht löslich in warmem, weniger in kaltem Wasser. Bei 100° C. oder über Schwefelsäure verliert es 14 Mol. Wasser.

Ameisensaures Thorium

wird bereits von Berzelius erwähnt.[3] Tafelartige Krystalle, welche an der Luft verwittern und beim Trocknen 9,77% Wasser verlieren, haben nach Chydenius[4] die Zusammensetzung: $Th(H.COO)_4 + 4\,H_2O$.

Cleve[5] beschreibt ein Salz $Th(HCOO)_4 + 3\,H_2O$; flache Prismen, die sich an der Luft verändern, über Schwefelsäure 2 Mol. und bei 100° C. 3 Mol. Wasser verlieren.

---

[1]) Cleve. Bull. soc. chim. **21.**
[2]) Bull. soc. chim. **21.**
[3]) Pogg. Ann. **16**, 412.
[4]) Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie **1863**, 197.
[5]) Bull. soc. chim. **21.**

Ludwig Haber[1] erhielt ein basisches Thoriumformiat $Th(H.COO)_2.(OH)_2$ aus Natriumformiat und einer Thoriumsalzlösung. Es gelang demselben nicht, den weissen, feinkörnigen Niederschlag, der unter dem Mikroskop sich in schön ausgebildete, durchsichtige Hexaëder auflöste, in vollkommen reinem Zustande zu erhalten.

Oxalsaures Thorium

hat zuerst Berzelius dargestellt[2]. Es hat die Formel $Th(C_2O_4)_2 + 2H_2O$, ist unlöslich in Wasser und kaum löslich in Oxalsäure oder verdünnten Mineralsäuren[3].

Nach C. Glaser[4] entsteht obiges Salz beim Versetzen einer kalten salzsauren Lösung eines Thoriumsalzes mit Oxalsäure. Wird die Lösung dagegen vor Zusatz von Oxalsäure erwärmt, so scheidet sich ein Gemenge von Oxyd und Oxalat in wechselnden Verhältnissen aus. Fügt man dagegen zu einer Thoriumsalzlösung eine Auflösung von Ammoniumoxalat und fällt Thoriumoxalat durch Salzsäure, so bildet sich ein Salz, welches nach den früheren Angaben von C. Glaser[5] die Zusammensetzung $ThH_2(C_2O_4)_3 + 2H_2O$, nach neueren Untersuchungen jedoch die Formel $1/2[Th_2H_2(C_2O_4)_5] + 9H_2O$ haben soll. Die 9 Mol. Wasser konnten selbst bei 115° C. nicht ausgetrieben werden.

Oxalsaures Thorium-Kalium,

welches wir schon bei Berzelius erwähnt finden[6], hat nach Cleve[7] die Zusammensetzung

$$Th(C_2O_4)_2 + 2K_2C_2O_4 + 4H_2O.$$

---

[1]) Monatshefte f. Chemie **18**, 695.
[2]) Pogg. Ann. **16**, 412.
[3]) Chydenius, Jahresber. 1863; Cleve, Bull. soc. chim. **21**.
[4]) Z. anal. Chem. **37**, 25.
[5]) Z. anal. Chem. **36**, 216.
[6]) Pogg. Ann. **16**, 412.
[7]) Bull. soc. chim. **21**.

Es bildet weisse harte Krusten, welche durch Wasser und angesäuertes Wasser unter Abscheidung von Thoriumoxalat zersetzt werden.

Oxalsaures Thorium-Ammonium

erhält man nach Bohuslav Brauner[1] aus einer Lösung von Thorerde in Ammoniumoxalat als sechseckige Tafeln von der Zusammensetzung

$$ThO_2 . 2C_2O_3 + 3(NH_4)_2 . O . C_2O_3 + 7\,1/2 H_2O$$

bis $2ThO_2 . 2C_2O_3 + 5(NH_4)_2 . O . C_2O_3 + 9H_2O$.

Essigsaures Thorium

$$(C_2H_3O . O)_4 Th$$

bildet mikroskopische Nadeln, die sich in 25% kalten Wassers lösen[2]. Nach Chydenius[3] sind die feinen nadelförmigen Krystallgruppen in Wasser unlöslich und selbst in verdünnter Essissäure nur schwer löslich.

Basisches Thoriumacetat

$$(HO)_2 Th(CH_3 . COO)_2 . + H_2O$$

bildet sich nach Ludw. Haber[4] auf Zusatz von Natriumacetat zur Lösung eines Thoriumsalzes. Das Salz besteht aus einem blendend weissen Krystallpulver, in Wasser fast gar nicht, in concentrierten Mineralsäuren und Eisessig hingegen leicht löslich.

Weinsaures Thorium

hat nach Cleve[5] die Zusammensetzung

$$(OH)_4 Th_3(C_4H_4O_6)_4 + 5H_2O;$$

es ist ein weisses Pulver, welches bei 100° C. wasserfrei wird. Auf analoge Weise erhielt Ludw. Haber[6]

---

[1]) Rozpravy české akademie 1896, **5**, Cl. II. Nr. **34**, 6.
[2]) Cleve, Bull. soc. chim. **21.**
[3]) Jahresberichte 1863.
[4]) Monatshefte f. Chemie **18**, 693.
[5]) Bull. soc. chim. **21.**
[6]) Monatshefte f. Chemie **18**, 697.

ein Salz, dem er die Formel $Th(C_4H_4O_7)(OH)_2$ zuschreibt.

Weinsaures Kalium-Thorium

besitzt nach Cleve[1] die Zusammensetzung

$$Th_2K_2(C_4H_4O_6)_3$$

und ist ein krystallinisches, in warmem Wasser lösliches Pulver.

Citronensaures Thorium

erwähnt Berzelius[2]. Neuerdings ist dasselbe von Ludw. Haber[3] dargestellt worden und hat im wasserfreien Zustande die Zusammensetzung

$$(OH)Th.C_3H_4(OH)(COO)_3.$$

Äpfelsaures Thorium

$$Th_2(C_4H_4O_5)_3(OH)_2$$

fällt nach Ludw. Haber[4] auf Zusatz von freier Äpfelsäure zur Lösung eines Thoriumsalzes nach längerem Kochen als weisser, körnig krystallinischer Niederschlag, der in Wasser fast unlöslich ist.

Thoriumacetylacetonat

$$Th(C_5H_7O_2)_4$$

stellte S. Urbain[5] durch Behandlung von in verdünntem Alkohol suspendierten Thoriumhydrat mit Acetylaceton dar. Aus Chloroform und Äther krystallisiert das Salz in langen klinorhombischen Prismen.

---

[1]) Bull. soc. chim. **21**.
[2]) Pogg. Ann. **16**.
[3]) Monatshefte f. Chemie **18** 698.
[4]) Monatshefte f. Chemie **18**, 699.
[5]) Bull. soc. chim. [3], **15**, 347.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial zu den nachstehend beschriebenen Versuchen diente das jetzt im Handel leicht zugängliche Thoriumnitrat, welches von dem bei freiwilliger Krystallisation sich bildenden Salze $Th(NO_3)_4 + 12\,H_2O$ dadurch unterschieden war, dass es nur 4 Moleküle H_2O enthielt.

Die Analyse der weiter unten beschriebenen phosphorhaltigen Thoriumsalze verursachte ziemlich bedeutende Schwierigkeiten. In der Literatur finden sich nur wenige Angaben über die Art, wie derartige Analysen früher ausgeführt worden sind. Die ersten Arbeiten über phosphorhaltige Thoriumsalze stammen von Cleve[1], der jedoch die Thorerde, wie aus der Originalmitteilung[2] hervorgeht, stets nur aus der Differenz bestimmt hat. Auch in den späteren Abhandlungen von Wallroth[3], L. Troost[4] und L. Troost und L. Ouvard[5] finden sich keine Angaben über die Trennung der Thorerde von der Phosphorsäure.

Conrad Volck giebt in der Arbeit „Über die Verbindungen der Thorerde mit Phosphorsäure und Vanadinsäure“ [6] folgende analytische Methode an:

---

[1]) Bull. soc. chim. 21.
[2]) Bihang K. Sv. Vet. Akad. Handl. **2**, Nr. 6.
[3]) Bull. soc. chim. (2). **39**, 318.
[4]) Compt. rend. **101**, 210.
[5]) Compt. rend. **105**, 30.
[6]) Z. anorgan. Ch. **6**. 161.

„Das Thoriumphosphat löste man in möglichst verdünnter warmer Salzsäure, fällte aus der heissen Lösung Thorerde mit Oxalsäure aus und brachte sie als solche nach Verglühen des Oxalats zur Wägung. Die Phosphorsäure wurde als Magnesiumpyrophosphat gewogen."

Hiernach wurde in folgender Weise verfahren: ca. 1 g Thoriumphosphit, dessen Darstellung weiter unten beschrieben wird, wurde unter Erwärmen in starker Salzsäure gelöst, da verdünnte Säure das Salz nicht in Lösung brachte, und nach dem Verdünnen mit Wasser die Thorerde durch Oxalsäure als Thoriumoxalat gefällt Nach 12stündigem Stehen wurde der Niederschlag abfiltriert und mit heissem Wasser ausgewaschen. Damit derselbe nicht durch das Filter lief, musste besonders dichtes Filtrierpapier angewendet werden, ausserdem stellte es sich heraus, dass der Niederschlag von oxalsaurem Thorium viel leichter körnig ausfiel, wenn man die Lösung der Oxalsäure stark verdünnt anwendete (1 : 19).

Der vollständig ausgewaschene Niederschlag wurde nass mit dem Filter im Platintiegel verascht, zum Schluss stark auf dem Gebläse geglüht und als ThO_2 gewogen. Das Filtrat von oxalsaurem Thorium wurde zur Bestimmung des Phosphors mit konzentrierter Salpetersäure mehrmals zur Trockne verdampft, um den Phosphor vollständig in Phosphorsäure überzuführen. Hierbei krystallisierte die überschüssige Oxalsäure, welche sich bei der Fällung der Phosphorsäure als sehr hinderlich erwies in feinen Nadeln aus.

Wenn man direkt Magnesiamixtur zusetzt, so fällt neben phosphorsaurer Ammoniakmagnesia auch oxalsaure Magnesia aus, während bei Anwendung von Molybdänlösung die Abscheidung der Phosphor-

säure, selbst nach mehrtägigem Stehen, nicht quantitativ gelingt. Die Oxalsäure musste daher zerstört werden, was anfänglich durch Erwärmen im Luftbade geschah, wobei jedoch anscheinend Verluste an Phosphor eintraten. Vorteilhafter ist es, den Rückstand des Filtrats mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade einige Zeit zu erwärmen, wodurch die Oxalsäure soweit zerstört wird, dass sie nachträglich bei der Fällung der Phosphorsäure durch Magnesiamixtur nicht mehr hinderlich ist.

Die nach dieser Methode erhaltenen analytischen Resultate waren sehr wechselnd.

Bei dem Thoriumphosphit, dessen Zusammensetzung, wie später gezeigt wird, $Th(HPO_3)_2 + 3H_2O$ ist, und welches theoretisch erfordert

ThO_2 59,19 % P 13,90 %

wurde fast immer zu wenig ThO_2 und stets zu wenig P gefunden, wie folgende Zahlen ergeben:

ThO_2	60,83	58,89	56,03	56,19	57,54	55,26
	55,12	57,14	58,27	57,07	55,84	56,51
	76,91 %					
P	13,72	9,87	11,78	10,38	11,24	12,85
	11,81	9,78	11,37 %.			

Andererseits zeigten die Analysen des Thoriumhypophosphits, dessen Zusammensetzung $Th(H_2PO_4)_4$ ist, und welches nach der Theorie aus 53,66 % ThO_2 und 25,20 % P besteht, fast immer zu hohen Gehalt an Thorerde und zu wenig Phosphor

ThO_2	70,48	51,18	61,08	65,59	64,39	59,73
	66,79	61,29	62,63 %			
P	15,36	10,26	10,63 %.			

Es stellte sich schliesslich heraus, dass bei der Fällung der Thorerde mit Oxalsäure unter wechselnden Bedingungen wechselnde Mengen von Phosphor mitgerissen wurden, ohne dass es gelang, die näheren Bedingungen hierfür festzustellen.

Es lag daher der Gedanke nahe, zuerst den Phosphor abzuscheiden und dann im Filtrat die Thorerde zu bestimmen. Wenn man Thoriumphosphit und ebenso die weiter unten beschriebenen Salze der unterphosphorigen Säure zur Fällung der Phosphorsäure in Phosphate überführen will, ist es erforderlich, mehrfach mit Salpetersäure, zunächst auf dem Wasserbade und später im Trockenschrank, bei 120°—130° C. so lange zu erwärmen, bis das Salz vollkommen trocken ist.

Andernfalls scheidet sich nach dem Auflösen des Rückstandes in konzentrierter Salpetersäure beim Verdünnen mit Wasser stets eine dicke, gallertartige Masse ab, die sowohl Thorium als auch Phosphorsäure enthält. Das auf die angegebene Weise in das Phosphat übergeführte Salz wurde in konz. Salpetersäure unter Erwärmen gelöst und auf 200 ccm. verdünnt. Hierauf wurde ein aliquoter Teil abgemessen, so dass das zur Analyse benützte Quantum ca. 0,1 g P_2O_5 enthielt, 100 ccm. Molybdänlösung zugefügt und darauf eine halbe Stunde ganl im Wasserbade bei 70°—80° C. erwärmt. Nachdem sich der Niederschlag vollständig zu Boden gesetzt hatte, wurde die oberstehende klare Flüssigkeit darauf geprüft, ob die Fällung vollständig erreicht war. War dies der Fall, so wurde abfiltriert und mit verdünnter Molybdänlösung (1 : 3) ausgewaschen.

Der Niederschlag wurde darauf in wenig Ammoniak und heissem Wasser gelöst und nach sorgfältigem Auswaschen des Filters mit heissem Wasser so lange Salzsäure zu dem Filtrat zugesetzt, bis der neuentstehende gelbe Niederschlag sich nur langsam wieder auflöste.

Nachdem die Flüssigkeit auf Zimmertemperatur abgekühlt worden war, wurde unter starkem Um-

rühren tropfenweise 10 ccm. Magnesiamixtur (auf 0,1 g P_2O_5) und 25 ccm. Ammoniak (1 : 10) zugesetzt. Der Niederschlag wurde nach längerem Stehen abfiltriert mit verdünntem Ammoniak so lange ausgewaschen, bis im Filtrat Chlor nicht mehr nachgewiesen werden konnte, und getrocknet. Hierauf wurde derselbe möglichst vollständig in einen gewogenen Platintiegel gebracht, das Filter mit dem Anhängen in einer Platinspirale verascht und zur Hauptmenge des Niederschlages hinzugegeben. Der Tiegel wurde anfänglich gelinde, später eine halbe Stunde lang stark auf dem Bunsenbrenner geglüht.

Das erste Filtrat, welches Thorerde enthält, wurde mit starkem Ammoniak im Überschuss versetzt, wobei sich das anfänglich ausgeschiedene Molybdän zum grössten Teil wieder auflöste, und in der Hauptsache nur $Th(OH)_4$ als voluminöser Niederschlag zurückblieb. Derselbe wurde auf ein dichtes Filter gebracht, mit Ammoniak und heissem Wasser ausgewaschen, in heisser verdünnter Salzsäure gelöst und darauf die Thorerde als Oxalat gefällt. Der Niederschlag wurde auf einem dichten Filter gesammelt, mit heissem Wasser ausgewaschen, nass im Platintiegel verascht und schliesslich stark auf dem Gebläse geglüht.

Auf diese Weise gelangt man zu ziemlich gut übereinstimmenden Resultaten. Störend wirkt jedoch, dass die zur Analyse benutzte Flüssigkeitsmenge sehr stark sauer ist, wodurch nicht selten die Fällung der Phosphorsäure mit Molybdänlösung unvollständig ist, während anderseits es nicht möglich ist, die überschüssige Säure durch Ammoniak abzustumpfen, weil dabei, selbst wenn die Flüssigkeit noch ziemlich sauer ist, der bereits oben erwähnte Gallert sich ausscheidet.

Als am meisten zuverlässiger Weg zur Analyse phosphorhaltiger Thoriumsalze erwies sich eine Methode, welche sich auf die Eigenschaft der Thorerde gründet, in schmelzenden Alkalien unlöslich zu sein. Ca 1 g des zu untersuchenden Salzes wurde im Platintiegel mit der 8—10fachen Gewichtsmenge $NaKCO_3$ innig gemischt, auf dem Bunsenbrenner zum Schmelzen gebracht und darauf auf dem Gebläse so lange mit aufgelegtem Deckel erhitzt, bis die Gasentwicklung aufgehört hatte. Die Schmelze war dann vollkommen durchsichtig geworden, so dass man die ungelöste Thorerde als helle Flocken darin erkennen konnte. Nachdem die Schmelze erkaltet war, wurde der Tiegel samt dem Deckel in eine Porzellanschale gebracht und bei aufgelegtem Uhrglas so lange verdünnte Salzsäure zugesetzt, bis keine Kohlensäure mehr entwickelt wurde. Nachdem Tiegel und Deckel vorsichtig herausgehoben und abgespritzt worden waren, wurde durch ein dichtes Filter filtriert und die in ganz fein verteiltem Zustande zurückbleibende, hellgrau gefärbte Thorerde so lange mit heisem Wasser ausgewaschen, bis sich im Filtrat Chlor nicht mehr nachweisen liess. Der Niederschlag wurde mit dem Filter nass im Platintiegel verascht, zum Schluss stark auf dem Gebläse geglüht und direkt als ThO_2 in Rechnung gestellt.

Das Filtrat wurde eingedampft, zu 200 ccm. verdünnt und hiervon aliquote Teile zur Bestimmung der Phosphorsäure mit Magnesiamixtur verwendet.

Bei den Salzen der unterphosphorigen Säure war es erforderlich, dieselben vor dem Schmelzen mit Salpetersäure zu oxydieren, weil sie beim direkten Erwärmen Phosphorwasserstoff entwickeln.

Aus diesem Grunde war es auch nicht möglich, die Oxydation des Phosphors während des Schmelzens

durch einen geringen Zusatz von Salpeter zu bewirken, nebenbei wurde dabei stets etwas Platin aufgelöst, wodurch regelmässig zu viel Thorerde gefunden wurde. Beim Versetzen mit Salpetersäure ist es ratsam, verdünnte Säure anzuwenden, weil bei Gegenwart von konzentrierter Salpetersäure sofort eine so heftige Reaktion eintritt, dass Verluste durch Verspritzen unvermeidlich sind. Auch beim Eindampfen mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade kommen leicht Verluste vor, die sich nur mit grosser Mühe durch beständiges Umrühren mittels eines kleinen Glasstabes vermeiden lassen.

Die Analyse der organischen Thoriumverbindungen wurde in der Weise ausgeführt, dass der Gehalt an ThO_2 als Glührückstand bestimmt wurde, während C und H durch Elementaranalyse ermittelt wurden. Anfänglich wurde die Substanz im Porzellanschiffchen verbrannt; es stellte sich jedoch sehr bald heraus, dass die Resultate beträchtliche Abweichungen zeigten, je nachdem der Gasdruck in der Leitung höher oder niedriger war. Doch selbst bei Anwendung sehr hoher Temperaturen hielt die Thorerde, die im Schiffchen verblieb, stets Kohlensäure zurück, so dass in der Folge die fein gepulverte Substanz innig mit feinem Kupferoxyd gemischt wurde, wobei dann auch, allerdings bei möglichst heissem Ofen, gute Resultate erzielt wurden.

Thoriumphosphit.

$Th(HPO_3)_2 + 3H_2O$.

Bringt man eine wässerige Lösung von Thoriumnitrat mit phosphoriger Säure zusammen, so entsteht sofort ein schwerer weisser Niederschlag, der sich anfänglich im Überschuss der Säure wieder auflöst.

Zu einer kalten wässerigen Lösung von 16 g krystallisierter H_3PO_3 wurde unter Umrühren eine Auflösung von 55 g $Th(NO_3)_4 + 4H_2O$ zugegeben. Die vollständige Abscheidung des gebildeten Salzes nahm längere Zeit in Anspruch. Als sich das Salz beim Stehen nicht genügend absetzte, wurde es auf dem Wasserbade erwärmt und darauf durch mehrfaches Dekantieren und schliesslich auf dem Filter ausgewaschen und auf Thonplatten getrocknet.

Das Thoriumphosphit ist ein weisses, amorphes Salz, welches im Wasser, wie in verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich ist. In conz. Mineralsäuren löst es sich langsam, rascher beim Erwärmen.

Die Analyse des Thoriumphosphits ergab folgende Werte:

0,9711 g	Subst.	lieferten		0,5772 g	ThO_2
0,7835 g	„	„		0,4648 g	„
0,8028 g	„	„		0,4758 g	„
1,1069 g	„	„	(1/4)	0,1371 g	$Mg_2P_2O_7$
				0,1387 g	„
1,1468 g	„	„	(1/4)	0,1457 g	„

	Gefunden:			Berechnet für $Th(HPO_3)_2 + 3H_2O$
ThO_2	= 59,44 %	59,32 %	59,27 %	59,19 %
P	= 13,83 %	13,99 %	14,19 %	13,90 %

Eine Wasserbestimmung durch direktes Erwärmen auf 105° C. liess sich aus dem Grunde nicht ausführen, weil sich das Salz bei dieser Temperatur allmählich oxydierte. Wenn man das Salz jedoch bei Gegenwart von Sauerstoff erhitzt, so geht die Umsetzung nach folgender Gleichung vor sich:

$$Th(HPO_3)_2 + xH_2O_2 = ThP_2O_7 + (x+1)H_2O.$$

1,2218 g Thoriumphosphit wurden im Bajonettrohr im Schiffchen bei Gegenwart von Sauerstoff erhitzt und ergaben 1,0911 g ThP_2O_7 und 0,1717 g H_2O, welches mittels eines vorgelegten Chlorcalciumrohres aufgefangen worden war. Hieraus berechnet sich das Wasser auf 3,55 Moleküle, also für das Thoriumphosphit auf annähernd 3 Moleküle.

Thoriumphosphit.

$Th(HPO_3)_2 + 8H_2O$.

Es wurde der Versuch gemacht, ob bei Anwendung des Natriumsalzes der phosphorigen Säure dasselbe Thoriumsalz sich bildet, welches die freie Säure entstehen lässt. Zu diesem Versuche wurden 10 g Na_2HPO_3 in kaltem Wasser gelöst und dazu eine kalte Lösung von 22 g $Th(NO_3)_4 + 4H_2O$ unter Umrühren allmählich zugegossen. Es bildete sich sofort ein schwerer weisser Niederschlag, der im Überschuss des Natriumphosphits unlöslich war. Nachdem sich der Niederschlag durch Erwärmen auf dem Wasserbade abgesetzt hatte, wurde derselbe durch Dekantieren und später auf dem Filter vollständig ausgewaschen und auf Thonplatten getrocknet.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,9252 g	Subst.	lieferten	0,4583 g	ThO_2
0,7856 g	„	„	0,3923 g	„
0,7076 g	„	„	(2/5) 0,1135 g	$Mg_2P_2O_7$
			0,1116 g	„

	Gefunden:	Berechnet für $Th(HPO_3)_2 + 8H_2O$	
ThO_2	= 49,54%	49,93%	49,25%
P	= 11,20%	11,01%	11,57%.

Der Wassergehalt ergab im Mittel von zwei Bestimmungen 8 Moleküle.

Bei den Analysen traten mehrfach Differenzen auf, ohne dass ein Grund hierfür ausfindig gemacht werden konnte.

Dieses Salz unterscheidet sich also von dem aus der freien phosphorigen Säure dargestellten nur durch den Wassergehalt. Es ist ebenfalls ein weisses, amorphes Pulver, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, dagegen ziemlich leicht löslich in heissen konzentrierten Mineralsäuren.

Thoriumhypophosphit.

$Th(H_2PO_2)_4$.

Bringt man eine Lösung von unterphosphoriger Säure mit Thoriumnitratlösung zusammen, so scheidet sich momentan ein fein krystallinischer weisser Niederschlag aus, der im Überschuss der Säure unlöslich ist. Zur Darstellung dieses so gebildeten Thoriumhypophosphits wurden 18 g $Th(NO_3)_4 + 4H_2O$ in kalter wässeriger Lösung unter Umrühren in 23 g. einer 39% Lösung von H_3PO_2 eingegossen. Der Niederschlag setzte sich gut ab und konnte leicht ausgewaschen und auf Thonplatten getrocknet werden.

Das Salz hat ein blendend weisses Aussehen und ist unlöslich in Wasser, dagegen ziemlich leicht löslich in konzentrierten Mineralsäuren.

Die Bestimmung des Krystallwassers durch Erhitzen im Sauerstoffstrom erwies sich, wie schon früher erwähnt, als unmöglich, da sich das Salz

hierbei unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff, teilweise unter Abscheidung von Phosphormetall zersetzte.

Die Analyse ergab:

0,5670 g	Subst. lieferten	0,3021 g	ThO_2
0,8074 g	„ „	0,4447 g	„
0,3522 g	„ „	($^2/_5$) 0,1258 g	$Mg_2P_2O_7$
		0,1262 g	„

	Gefunden:		Berechnet für: $Th(H_2PO_2)_4$
ThO_2	= 53,28 %	53,83 %	53,66 %
P	= 24,86 %	24,94 %	25,20 %.

Thoriumhypophosphit.

$$Th\begin{matrix}(H_2PO_2)_3\\ \diagup\!\!\diagup\\ \diagdown\\ OH.\end{matrix} + 4\,H_2O.$$

Wenn man das eben beschriebene normale Thoriumhypophosphit in konz. Salzsäure löst und die Säure über einer kleinen Flamme langsam verdunsten lässt, so scheiden sich allmählich derbe Krystallaggregate aus, welche auf ein Filter gebracht und so lange mit Wasser gewaschen wurden, bis im Filtrat Chlor nicht mehr nachgewiesen werden konnte.

Die Krystalle waren unlöslich in Wasser, in verdünnter Salzsäure lösten sie sich dagegen schon bei gelindem Erwärmen allmählich auf.

Die Analyse ergab:

0,7941 g	Subst. lieferten	0,4055 g	ThO_2
0,8117 g	„ „	0,4116 g	„
0,4526 g	„ „	($^2/_5$) 0,1157 g	$Mg_2P_2O_7$
		0,1177 g	„

Berechnet für:

$$Th\begin{matrix}(H_2PO_2)_3\\ \diagup\!\!\diagup\!\!\diagup\\ \diagdown\\ OH.\end{matrix} + 4H_2O$$

Gefunden:

ThO_2 =	51,06%	50,69%	51,16%
P =	17,79%	18,11%	18,02%.

Die Salzsäure hat also einen Rest der unterphosphorigen Säure abgespalten, so dass der Gedanke nahe lag, dass möglicherweise ein Chlor in das Molekül eingetreten sei. Das Salz war jedoch vollkommen frei von Chlor.

Thoriumhypophosphit.

$Th(H_2PO_2)_4 + H_2O$.

Versetzt man eine Lösung von Natriumhypophosphit mit einer Auflösung von Thoriumnitrat, so scheidet sich sofort ein dicker, weisser Niederschlag aus, der sich im Überschuss des Natriumsalzes nicht wieder auflöst.

20 g $NaH_2PO_2 + H_2O$ wurden in kaltem Wasser gelöst und dazu unter Umrühren eine kalte Auflösung von 26 g $Th(NO_3)_4 + 4H_2O$ zugegeben. Nachdem sich der schwere Niederschlag abgesetzt hatte, wurde dekantiert und diese Operation mehrfach wiederholt. Hierbei löste sich ein Teil des Salzes im Überschuss des Wassers wieder auf. Das Zurückbleibende wurde schliesslich auf ein Filter gebracht und so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat vollständig frei von Salpetersäure war. Darauf wurde das Salz auf Thonplatten gestrichen, wo es sehr rasch trocknete. Das Salz hat eine fein krystallinische Struktur und giebt beim Reiben auf dem Thonteller mittels eines Glasspatels deutlich den Geruch nach Phosphorwasserstoff.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,8027 g	Subst. lieferten		0,4677 g	ThO_2
0,9551 g	„	„	0,4477 g	„
0,5606 g	„	„ (2/5)	0,1906 g	$Mg_2P_2O_7$
			0,1903 g	„

Gefunden:		Berechnet für: $Th(H_2PO_2)_4 + H_2O$.
ThO_2 = 51,82%	52,35%	51,76%
P = 23,67%	23,64%	24,31%.

Dieses Thoriumhypophosphit unterscheidet sich also von dem durch Einwirkung der freien unterphosphorigen Säure dargestellten nur durch den Wassergehalt, wie dies analog sich bereits bei der phosphorigen Säure ergeben hatte.

Auch bei diesem Salz war es möglich, aus konz. Salzsäure derbe Krystalle zu erhalten, welche die folgende Zusammensetzung aufwiesen:

0,7829 g	Subst. ergaben		0,4055 g	ThO_2
0,6075 g	„	„ (2/5)	0,2125 g	$Mg_2P_2O_7$
			0,2087 g	„

Gefunden:	
ThO_2 = 51,80%	
P = 24,34%	23,91%.

Die Analyse bereitete gerade bei diesem Salze grosse Schwierigkeiten, denn obgleich die Oxydation der unterphosphorigen Säure zu Phosphorsäure mittels verdünnter Salpetersäure bewirkt und während des Erwärmens auf dem Wasserbade beständig mit einem Glasstab gerührt wurde, so liessen sich dennoch Verluste nur schwer vermeiden.

Die Analyse zeigt, dass das Thoriumphosphit $Th(H_2PO_2)_4 + H_2O$ auffälligerweise durch konz. Salzsäure nicht verändert wird, während das Salz $Th(H_2PO_2)_4$, wie oben gezeigt, beim Erwärmen mit Salzsäure ein Molekül unterphosphorige Säure abspaltet.

Thoriumsubphosphat.

$ThP_2O_6 + 11\,H_2O$.

Zur Darstellung der Unterphosphorsäure giebt Conrad Bansa[1] folgende Vorschrift: „5—6 cm. lange Phosphorstangen werden unter Wasser mit Hilfe einer langen starken Stopfnadel durchbohrt, was ohne Schwierigkeit gelingt, wenn der Phosphor eine Weile in Wasser von 40° C. gelegen hat. Durch die Phosphorstangen zieht man darauf Bindfäden, deren unteres Ende einen Knoten hat, während die freien Enden der Bindfäden von innen nach aussen durch die Löcher eines schwach konischen Porzellangefässes mit siebartig durchlöchertem Boden und umgelegtem Rande geführt werden und hier durch kleine Korkstopfen festgeklemmt werden."

Der Verfasser benutzte 20 Phosphorstangen und giebt an, dass ausserdem 10—15 Löcher für den Luftzutritt freigelassen wurden.

„Das Ganze wird nun auf ein ca. 1 Liter einer 25% Lösung von Natriumacetat enthaltendes Glasgefäss gestülpt, so dass die Phosphorstangen so weit in die Flüssigkeit hineinhängen, dass noch ca. 1 cm. über den Flüssigkeitsspiegel herausragt. Der Apparat wird nun an einem kühlen Ort sich selbst überlassen, und wenn die Phosphorstangen bis auf den Spiegel der Flüssigkeit oxydiert sind, werden dieselben herausgenommen und in ein anderes Gefäss mit ebenfalls 1 Liter der oben beschriebenen Lösung von Natriumacetat eingehängt. Die Salzkruste am Boden des ersten Gefässes wird aufgesammelt, während die Flüssigkeit, welche freie Essigsäure enthält, zur Krystallisation eingedampft wird. Die Krystalle

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chemie 6, 132.

werden durch Umkrystallisieren aus 6 Teilen heissen Wassers gereinigt. Man erhält auf diese Weise $Na_2H_2P_2O_6 + 6H_2O$."

Da das Durchbohren der Phosphorstangen mit Hülfe einer Nadel sich als ziemlich schwierig erwies, indem der Phosphor entweder zu spröde war, oder, wenn die Temperatur des Wassers ein wenig erhöht wurde, zusammenschmolz, so wurde folgendes Verfahren eingeschlagen:

Eine ca. 5 cm. lange Phosphorstange wurde in ein dickwandiges Reagenzglas von ungefähr demselben Durchmesser, das zur Hälfte mit Wasser gefüllt war, eingebracht und in einem Wasserbade von ca. 50° C so lange erhitzt, bis der Phosphor gänzlich geschmolzen war. Dann wurde durch die geschmolzene Masse ein unten mit einem Knoten versehener Bindfaden durchgestossen und zwar mit Hülfe einer starken Stricknadel, mit welcher der Knoten angespiesst war.

Bis zum Erstarren des Phosphors wurde der Bindfaden straff angezogen, damit derselbe möglichst central durch die Phosphorstange hindurch ging. Nach dem Erkalten wurde die Stricknadel herausgezogen, so dass ein Kanal von dem oberen Ende der Phosphorstange bis zum Boden des Reagenzglases gebildet wurde, welcher beim Herausziehen derselben dem Wasser die Communication nach dem im unteren Theile des Reagenzglases sich bildenden luftleeren Raum gestattete.

Auf diese Weise konnten ohne Schwierigkeit 20 Phosphorstangen in einem Zeitraum von ein bis anderthalb Stunden hergestellt werden. An Stelle des oben beschriebenen Porzellangefässes mit siebartig durchlöcherten Boden wurde ein Holzdeckel verwendet, welcher durchbohrt und auf ein Glasgefäss mit Natriumacetatlösung möglichst luftdicht

mittels einer Zwischenlage von Wachs aufgelegt wurde. Es stellte sich nämlich heraus, dass die Regelung des Luftzutritts grosse Aufmerksamkeit erfordert, da bei einem Überschuss von Luft, selbst wenn der Apparat im Keller aufbewahrt wurde, die Phosphorstangen mit ihren oberen Enden zusammenschmolzen, teilweise sogar die Bindfäden durchbrannten, wodurch das Ganze sehr an Handlichkeit verliert.

13,5 g $Na_2H_2P_2O_6 + 6H_2O$, welches durch einmaliges Umkrystallisieren gereinigt worden war, wurde in Wasser gelöst und hierzu eine kalte Auflösung von 26 g $Th(NO_3)_4 + 4H_2O$ allmählich zugegossen. Da der sofort sich bildende starke weisse Niederschlag sich in der Kälte nicht absetzte, wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich die Hauptmasse zu Boden setzte, die durch mehrfaches Dekantieren und später auf dem Filter ausgewaschen und auf Thonplatten getrocknet wurde, wobei das Salz zu einer weissen, ziemlich harten, amorphen Masse zusammentrocknete. Das Thoriumsubphosphat ist nicht nur in Wasser und verdünnten Säuren und Alkalien, sondern auch in konz. Säure unlöslich, und nur durch Schmelzen mit $NaHSO_4$ und Behandeln der Schmelze mit verdünnter Salzsäure gelang es, das Salz in Lösung zu erhalten.

Die Analyse wurde in der oben beschriebenen Weise durch Schmelzen mit $NaKCO_3$ ausgeführt und ergab folgende Resultate:

0,9033 g	Subst.	lieferten	0,4052 g ThO_2
0,8196 g	„	„	0,3651 g „
		(2/5)	0,1235 g $Mg_2P_2O_7$
			0,1181 g „
0,7566 g	„	„	0,2542 g H_2O

		Berechnet für: $ThP_2O_6 + 11H_2O$.
Gefunden:		
$ThO_2 = 44,86\,\%$	$44,54\,\%$	$44,56\,\%$
$P = 10,49\,\%$	$10,03\,\%$	$10,54\,\%$
$H_2O =$	$33,60\,\%$	$33,67\,\%$.

Zur Wasserbestimmung wurde eine abgewogene Menge Substanz im Platintigel zum Glühen erhitzt, zum Schluss im Sauerstoffstrom, um aus der Menge des zurückbleibenden Thoriumpyrophosphats den Wassergehalt zu berechnen, doch zeigte der Tiegel einen um etwa 3 % zu hohen Gewichtsverlust. Es scheint demnach die Umsetzung des unterphosphorsauren Thoriums in das pyrophosphorsaure Thorium durch Glühen nicht quantitativ vor sich zu gehen. Infolge dessen wurde die Wasserbestimmung in der üblichen Weise durch Erwärmen im Luftbade ausgeführt, wobei sich herausstellte, dass erst bei 160° bis 170° C. das Wasser vollständig ausgetrieben wurde, ohne dass bei dieser Temperatur schon eine Oxydation eingetreten wäre.

Zur Darstellung der freien Unterphosphorsäure wurden 5,5 g $Na_2H_2P_2O_6 + 6H_2O$ mit 13,3 g Bleiacetat in wässeriger Lösung zusammengebracht. Der sofort sich bildende Niederschlag von unterphosphorsaurem Blei wurde durch Dekantieren und später auf dem Filter so lange ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagierte. Sodann wurde der feuchte Niederschlag mit wenig Wasser in einen Erlenmeyerkolben gespült und zwei Stunden lang ein langsamer Strom von Schwefelwasserstoff durchgeleitet.

Das ausgeschiedene Schwefelblei wurde abfiltriert, mit wenig Wasser ausgewaschen und durch das Filtrat, welches nunmehr eine wässerige Lösung

von Unterphosphorsäure darstellte, so lange ein kräftiger Strom von Kohlensäure durchgeleitet, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff gänzlich verschwunden war. Hierauf wurde eine kalte Lösung von 9,6 g $Th(NO_3)_4 + 4H_2O$ unter Umschütteln allmählich zugegossen, wobei sich sofort ein feiner weisser Niederschlag bildete, der sich auch nach stundenlangem Stehen nicht absetzte. Das Erwärmen der Flüssigkeit im Wasserbade hatte ebenfalls nicht den gewünschten Erfolg, so dass der Niederschlag, so gut es ging, auf ein dichtes Filter gebracht wurde, wobei allerdings ein beträchtlicher Teil im Filtrat verblieb. Da das Auswaschen sehr lange Zeit in Anspruch genommen hätte, so wurde der Niederschlag direkt auf Thonplatten getrocknet und darauf das trockene, fein zerriebene Salz nochmals mit heissem Wasser ausgewaschen, was nunmehr bedeutend leichter und verhältnissmässig rasch von statten ging.

Als das Filtrat keine Salpetersäure mehr aufwies, wurde das Salz wiederum getrocknet und in der üblichen Weise analysiert. Hierbei stellte es sich heraus, dass dieses Salz identisch war mit dem oben beschriebenen Thoriumsubphosphat

$$ThP_2O_6 + 11H_2O,$$

welches durch Einwirkung von Dinatriumsubphosphat auf Thoriumnitrat entsteht:

0,9651 g Subst. ergaben	0,4182 g ThO_2
0,8172 g „ „	0,3617 g „
0,7740 g „ „	0,2622 g H_2O.

	Gefunden:		Berechnet:
ThO_2 =	44,37%	44,63%	44,56%
H_2O =	33,85%		33,67%.

Während die im Vorstehenden beschriebenen Thoriumsalze anorganischer Säuren bis auf eine Ausnahme durchweg eine normale Zusammensetzung aufwiesen, liefern die organischen Säuren, wie im Nachstehenden gezeigt wird, teilweise sehr complicierte basische Verbindungen des Thoriums.

Weinsaures Thorium.

$$\begin{array}{l} CH(OH).COO \\ | \\ CH(OH).COO \\ | \\ CH(OH).COO \end{array} \Big\rangle Th(OH)$$

$$\begin{array}{l} CH(OH).COO \\ | \\ CH(OH).COO \end{array} \Big\rangle Th(OH)_2 + 22\,H_2O$$

$$\begin{array}{l} CH(OH).COO \\ | \\ CH(OH).COO \\ | \\ CH(OH).COO \end{array} \Big\rangle Th(OH)$$

Schon Berzelius[1] führt 1828 eine Reihe von organischen Thoriumsalzen an, ohne dass dieselben seiner Zeit von ihm analysiert worden sind. Später hat vor allem Cleve[2] eine grosse Zahl von Thoriumverbindungen dargestellt und analysiert, worunter sich auch das weinsaure Thorium findet, welchem der Verfasser die Formel

$$(C_4H_4O_4)_4Th_3\begin{cases}(OH)_4\\O_8\end{cases}$$

zuschreibt und dabei ausdrücklich bemerkt, dass einzig die Zusammensetzung des weinsauren Thoriums nicht für die Vierwertigkeit des Thoriums

[1]) Pogg. Ann. 16. 412.
[2]) Bull, soc. chim. 21.

spreche. Obgleich sich nun die Formel von Cleve leicht so schreiben lässt, dass die Vierwertigkeit des Thoriums vollkommen gewahrt bleibt, so schien es doch erforderlich, von neuem Untersuchungen über das weinsaure Thorium anzustellen.

Zu diesem Zwecke wurden 25 g krystallisierte Weinsäure $\begin{matrix}CH(OH).COOH\\|\\CH(OH).COOH\end{matrix}$ in heissem Wasser gelöst und dazu eine Auflösung von 50 g $Th(NO_3)_4 + 4H_2O$ allmählich zugegossen. Es schied sich sofort ein dicker weisser Niederschlag aus, der sich anfänglich im Überschuss der Weinsäure wieder auflöste, bis zu einem gewissen Punkte, wo der Niederschlag dauernd blieb. Dieselbe Erscheinung zeigte sich, wenn man umgekehrt verfuhr und zu einer Lösung von überschüssigem Thoriumnitrat tropfenweise Weinsäure zusetzte.

Der durch Einwirkung der berechneten Mengen entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit heissem Wasser ausgewaschen und auf Thonplatten getrocknet, worauf er sich als ein fein krystallinisches Salz erwies, das sich weder aus Wasser, noch aus einem andern Lösungsmittel umkrystallisieren liess.

Die Analyse des weinsauren Thoriums, das bei 105° C. getrocknet worden war, ergab folgende Zahlen:

0,4067	g	Subst.	lieferten	0,2383	g ThO_2
0,3989	g	„	„	0,2328	g „
0,1953	g	„	„	0,1015	g CO_2
0,3430	g	„	„	0,1808	g CO_2
				und 0,0461	g H_2O
0,2382	g	„	„	0,0318	g H_2O
2,9678	g	„	„	0,6550	g H_2O
3,3091	g	„	„	0,7398	g H_2O

	Gefunden:		Berechnet für wasserfreies Salz:
ThO_2 = 58,59%	58,35%		58,40%
C = 14,17%	14,37%		14,16%
H = —	1,49%	1,48%	1,47%.

Der Wassergehalt wurde bestimmt zu:

H_2O = 22,07% 22,35%

und berechnet für 22 Moleküle zu:

H_2O = 22,60%.

Die Thorerdebestimmungen durch direktes Erhitzen des weinsauren Thoriums zeigten auffällige Differenzen, ohne dass es gelungen wäre, einen Grund hierfür festzustellen. Es konnten übereinstimmende Resultate schliesslich nur dadurch erzielt werden, dass das trockene Salz im Platintiegel mehrfach mit konz. Salpetersäure zur Trockne verdampft und dann erst schwach, später auf dem Gebläse geglüht wurde.

Es ist schon erwähnt worden, dass bei der Darstellung des weisauren Thoriums der anfängliche Niederschlag sich sowohl im Überschuss der Weinsäure wie des Thoriumnitrates wieder auflöst. Es wurde daher der Versuch gemacht, eine Lösung von Weinsäure mit so viel Thoriumnitrat zu versetzen, dass gerade eine Trübung eintrat. Dieselbe wurde abfiltriert und die Flüssigkeit, als sich nach 24 Stunden nichts ausgeschieden hatte, zur Krystallisation eingedampft. Es bildeten sich beim Erkalten schöne Krystalle, welche aus Wasser mehrfach umkrystallisiert wurden, bei der Analyse jedoch ergaben, dass sie aus Weinsäure bestanden, die mit Spuren von Thorerde (0,2%) verunreinigt war.

Benzoësaures Thorium.

$(C_6H_5 . COO)_4Th$.

Durch Versetzen von Benzoësäure in wässeriger oder alkoholischer Lösung mit Thoriumnitrat ent-

steht sofort ein dicker, weisser Niederschlag, der sich im feuchten Zustande beim Erwärmen wieder auflöst, beim Erkalten sich dagegen wieder ausscheidet.

26,5 g $C_6H_5.COOH$ in alkoholischer Lösung wurden mit 30 g $Th(NO_3)_4 + 4H_2O$ in der Siedehitze versetzt und der sich bildende Niederschlag über Nacht stehen gelassen. Das Absaugen desselben ging nur mit grossen Schwierigkeiten von statten, auch war die Ausbeute gering. Das Filtrat wies einen beträchtlichen Gehalt an freier Benzoësäure auf, welche durch Eindampfen desselben und durch Zusatz von Wasser wieder gewonnen werden konnte.

Nunmehr wurden auf 30 g $Th(NO_3)_4 + 4H_2O$ nur 13,3 g $C_6H_5.COOH$ in heisser alkoholischer Lösung verwendet, wobei der entstehende Niederschlag sich vollständig wieder auflöste. Das Gefäss wurde nun zu möglichst langsamem Abkühlen in einen Topf mit heissem Wasser gestellt, worauf sich nach zwei Tagen der Boden des Becherglases mit einer dünnen Salzkruste bedeckt hatte.

Das alkoholische Filtrat, welches bei Zusatz von Wasser starke Ausscheidungen eines voluminösen Niederschlags zeigte, wurde eingedampft, jedoch wurde aus dem Rückstand, der stark mit freier Benzoësäure verunreinigt war, nichts mehr gewonnen.

Das an zweiter Stelle beschriebene benzoësaure Thorium war krystallinisch, doch gelang es nicht, dasselbe durch Umkrystallisieren zu reinigen.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,5550 g	Subst.	lieferten	0,2050 g	ThO_2
0,3648 g	„	„	0,1346 g	„
0,2220 g	„	„	0,3789 g	CO_2
0,1848 g	„	„	0,0575 g	H_2O
0,2080 g	„	„	0,3624 g	CO_2
		und	0,0665 g	H_2O

Gefunden:		Berechnet für: $(C_6H_5.COO)_4Th$
ThO_2 = 36,94%	36,89%	36,87%
C = 46,55%	47,50%	46,93%
H = 3,46%	3,55%	2,79%.

Das an erster Stelle dargestellte benzoësaure Thorium war amorph, ebenfalls unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, und ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,4239 g Subst. lieferten 0,1690 g ThO_2
0,5488 g „ „ 0,2177 g „
0,2128 g „ „ 0,3480 g CO_2
und 0,0484 g H_2O
0,1325 g „ „ 0,2173 g CO_2
und 0,0460 g H_2O.

ThO_2 = 39,87%	39,67%
C = 44,60%	44,73%
H = 2,52	3,64%.

Diese Werte entsprechen am nächsten der Formel

$$(C_6H_5.COO)_7Th_2(OH),H_2O,$$

welche verlangt:

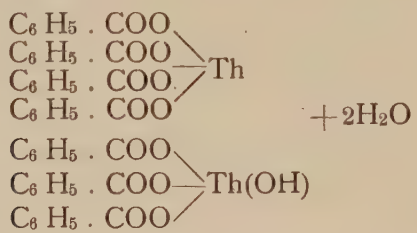
ThO_2	39,76%
C	44,28%
H	2,71%.

2,3925 g Subst. ergaben 0,0377 g H_2O.

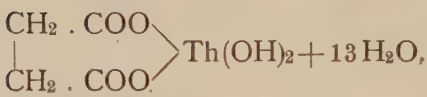
Der Wassergehalt wurde zu 1,58% bestimmt und für 1 Molekül H_2O zu 1,32% berechnet.

Die Konstitution dieses Salzes dürfte vielleicht so aufzufassen sein, dass 1 Moleküle basisch benzoësaures Thorium mit 1 Molekül des neutralen Salzes und

2 Molekül Wasser zusammengetreten sind, was durch folgende Formel veranschaulicht wird:



Bernsteinsaures Thorium.



Berzelius[1] berichtet über die Darstellung des bernsteinsauren Thoriums, ohne jedoch auf seine Zusammensetzung näher einzugehen. Wenn man Bernsteinsäure in wässeriger Lösung mit Thoriumnitrat zusammenbringt, so scheiden sich feine Krystalle aus, die sich beim Erwärmen wieder auflösen. Beim langsamen Verdunsten kann man grössere durchsichtige Krystalle erhalten, die sich jedoch als reine Bernsteinsäure erwiesen, die höchstens durch geringe Spuren von Thorerde verunreinigt war.

Es wurden daher 10 g Bernsteinsäure in heissem Wasser gelöst und die berechnete Menge KOH hinzugefügt, bis die Flüssigkeit genau neutral war. Dann wurden 23 g $Th(NO_3)_4 + 4H_2O$ in heisser Lösung zugebracht, wobei sich sofort ein dicker weisser Niederschlag bildete, der sich leicht absetzte

[1]) Pogg. Ann. 16, 412.

und durch Dekantieren und später auf dem Filter ausgewaschen und auf Thonplatten getrocknet wurde.

Das bernsteinsaure Thorium ist ein amorpher, weisser Körper, der unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther ist.

Die Analyse des bei 100° C getrockneten Salzes ergab folgende Zahlen:

0,9137 g	Subst.	lieferten	0,6203 g	ThO_2
1,3476 g	„	„	0,9156 g	„
0,2247 g	„	„	0,0973 g	CO_2
		und	0,0513 g	H_2O
0,6100 g	„	„	0,2861 g	CO_2
		und	0,1002 g	H_2O
0,7880 g	„	„	0,3537 g	HO_2
		und	0,1086 g	H_2O
2,6277 g	„	„	0,9832 g	Wasser.

Berechnet für:

$$\begin{matrix} CH_2.COO \\ | \\ CH_2.COO \end{matrix}\!\!>\!Th(OH)_2 + {}^1/_2H_2O$$

Gefunden:

ThO_2 = 67,89%	67,94%			67,52%
C = 11,75%	12,79%	12,24%		12,28%
H = 2,53%	1,83%	1,53%		1,79%

Berechnet für 13 Mol.

H_2O = 37,42% 37,99%.

Salicylsaures Thorium.

$[C_6H_4(OH).COO]_3Th(OH)$

Löst man Salicylsäure unter Erwärmen in Alkohol und bringt hierzu eine heisse Auflösung von Thoriumnitrat, so färbt sich die Lösung violett, und nach

kurzer Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von feinen, nadelförmigen Krystallen, welche in starkem Alkohol schon in der Kälte leicht löslich sind und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden. Jedoch ebenso, wie bei der Bernsteinsäure bei Anwendung der freien Säure kein Thoriumsalz sich bildet, so bestanden auch hier die Krystalle aus nichts anderem als freier Salicylsäure, der eine Spur Thorerde beigemengt war. Es wurden daher 20 g Salicylsäure in eine siedende wässerige Lösung von 8,3 g KOH eingetragen und dazu in der Siedehitze eine Auflösung von 20 g $Th(NO_3)_4 + 4H_2O$ unter beständigem Umrühren zugebracht. Es schied sich sofort ein schwerer, dicker, anfänglich dunkel gefärbter, bei weiterem Zusatz von Thoriumnitrat allmählich heller und endlich rosa erscheinender Niederschlag aus, welcher durch Dekantieren und später auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen wurde.

Aus der Mutterlauge krystallisierten nach kurzer Zeit feine Nadeln aus, die sich als freie Salicylsäure erwiesen.

Das salicylsaure Thorium wurde auf Thonplatten getrocknet und bildet eine schwach rosa gefärbte, amorphe Masse, die in Wasser gänzlich unlöslich ist und sich in starkem Alkohol nur wenig und sehr träge löst. Die Färbung dürfte von einer Spur Eisen herrühren, doch gelang es nicht, dasselbe qualitativ nachzuweisen. In heissem Ammoniak löst sich das Salz unter Abscheidung von Thoriumhydroxyd.

Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

1,1551 g	Subst.	lieferten	0,4723 g ThO_2
0,9523 g	„	„	0,3903 g „
0,6269 g	„	„	0,2581 g „
0,1491 g	„	„	0,2045 g CO_2
			0,0415 g H_2O
0,1622 g	„	„	0,2230 g CO_2
			0,0406 g H_2O

ThO_2 = 40,89% 40,99% 41,17%
C = 37,41% 37,49%
H = 3,09% 2,78%.

Diese Ergebnisse stimmen annähernd mit der Formel:

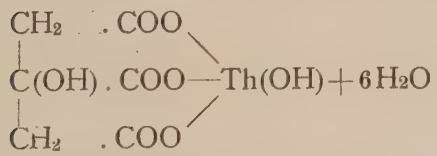
$$(C_6H_4(OH).COO)_3\,Th(OH)$$

überein, welche verlangt:

ThO_3 40,00%
C 38,18%
H 2,42%.

Die Differenz zwischen den gefundenen und berechneten Zahlen ist allerdings ziemlich bedeutend, doch es gelang nicht, bessere Resultate zu erzielen.

Citronensaures Thorium.



Die ersten Angaben über dieses Salz rühren von Berzelius[1] her, welcher dasselbe dargestellt hat, ohne seine Zusammensetzung näher zu untersuchen.

[1]) Pogg. Ann. 16, 412.

Wenn man zu einer heissen wässerigen Lösung von Citronensäure eine Auflösung von Thoriumnitrat zugiesst, so scheidet sich sofort ein dicker weisser Niederschlag aus, der in kaltem Wasser leichter löslich ist als in warmen, und aus der wässerigen Lösung durch Alkohol wieder ausgefällt wird.

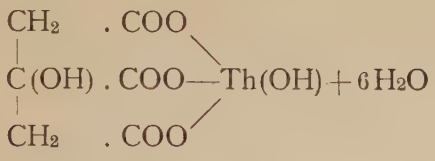
20 g $Th(NO_3)_4 + 4H_2O$ wurden in heissem Wasser gelöst und in eine heisse Lösung von Citronensäure allmählich unter Umrühren eingetragen. Der gebildete weisse Niederschlag wurde mehrfach durch Dekantieren und später auf dem Filter mit verdünntem Alkohol ausgewaschen, bis das Filtrat keine Reaktion auf Salpetersäure mehr zeigte.

Nach dem Trocknen auf Thonplatten erwies sich das citronensaure Thorium als ein weisses, amorphes Pulver, welches folgende Zusammensetzung hatte:

0,9606 g	Subst. lieferten	0,4595 g ThO_2
1,1573 g	„ „	0,5529 g „
0,4260 g	„ „	0,2230 g CO_2
		0,0556 g H_2O
0,4508 g	„ „	0,2339 g CO_2
		0,0503 g H_2O
0,4677 g	„ „	0,2478 g CO_2
		0,0421 g H_2O

ThO_2	= 48,83 %	47,78 %	
C	= 14,28 %	14,15 %	14,45 %
H	= 1,45 %	1,24 %	1,00 %.

Diese Zahlen stimmen am nächsten mit der Formel



$$\begin{array}{l} CH_2 \quad . COO \\ | \qquad\qquad\quad \diagdown \\ C(OH) . COO — Th(OH) + 6\,H_2O \\ | \qquad\qquad\quad \diagup \\ CH_2 \quad . COO \end{array}$$

überein, welche erfordert:

ThO_2	48,35 %
C	13,19 %
H	1,10 %.

Obgleich die gefundenen Zahlen unter einander eine genügende Übereinstimmung aufweisen, geben dieselben mit den berechneten Werten beträchtliche Differenzen, ohne dass es bei mehrfachen Versuchen gelungen wäre, dieselben auszugleichen.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, die er mir während meiner Arbeit stets in reichem Maasse zu teil werden liess, auszusprechen.